

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-176069

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 5/18
B 2 9 C 61/06
B 6 5 D 65/40
C 0 8 L 53/02
// B 2 9 K 9:00

識別記号
C E T

F I
C 0 8 J 5/18
B 2 9 C 61/06
B 6 5 D 65/40
C 0 8 L 53/02
C E T
C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-337851

(22) 出願日 平成8年(1996)12月18日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 久保 伸明

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 星 進

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 長島 恒

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 食品包装やキャップシール等に好適で、剛性、自然収縮性等に優れ、薄肉化可能でかつ寸法安定性に優れた熱収縮性フィルムを提供する。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10で、tanδピークを35~70℃と90~125℃の各々に少なくとも1つ有するブロック共重合体(I) 80~20重量%、及び、(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10、(b) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が10/90以上65/35未満であるブロック共重合体、(c) 非ゴム変性スチレン系重合体、(d) ゴム変性スチレン系重合体、のうち少なくとも1種の重合体(II) 20~80重量%からなる組成物を延伸した熱収縮性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(I)及び(II)からなり、(I)/(II)の配合重量比が80/20~20/80であるブロック共重合体組成物を延伸してなるフィルムであって、延伸方向における80℃の熱収縮率が15~80%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

(I) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体の動的粘弾性の関数tanδのピークが35~70℃の低温域に少なくとも1つ、90~125℃高温域に少なくとも1つ有するブロック共重合体。

(II) 下記(a)、(b)、(c)、(d)から選ばれた少なくとも1種の重合体。

(a) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体と

$$\text{Log } E_1 = -(2 \times 10^{-4} \times T^2) - (1.5 \times 10^{-2} \times T) + 10 \quad \cdots \cdots (1)$$

(1)

$$\text{Log } E_2 = -(2 \times 10^{-4} \times T^2) + (1.2 \times 10^{-2} \times T) + 9.2 \quad \cdots \cdots (2)$$

(2)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適で、剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。

【0003】これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。例えば特開昭57-34921号公報では熱収縮性を改良するため、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を融点範囲内で予熱した後、延伸するという熱収縮フィルムの製造方法が、特開昭58-108112号公報では収縮特性を改良するため、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の2軸延伸フィルムに特定の配向緩和応力を保持させたスチレン系樹脂収縮フィルムが、特開昭60-224520号公報では収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体のセグメントに特定のT_gを有する熱収縮性フィルムが、特開平4-52129号公報では室温での自然収縮性を改良するため、

する重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10であるブロック共重合体(但し、前記(I)とは異なる。)

(b) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が10/90以上、65/35未満であるブロック共重合体。

(c) 非ゴム変性スチレン系重合体。

(d) ゴム変性スチレン系重合体。

【請求項2】 ブロック共重合体(I)の、動的粘弾性の50~90℃の測定温度[T(℃)]における貯蔵弾性率[E'(Pa)]が、下記式(1)、(2)に示したE₁からE₂の範囲内である請求項1記載の熱収縮性フィルム。

スチレン系炭化水素と共役ジエン炭化水素からなるブロック共重合体とスチレン系炭化水素を含有した特定T_gのランダム共重合体の組成物からなるポリスチレン系熱収縮フィルムが記載されている。

【0004】上述した従来技術の熱収縮性フィルムでは、剛性と自然収縮性のバランスが十分ではなく、フィルムの薄肉化と優れた寸法安定性を同時に達成することが困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の通りである。

〔1〕下記成分(I)及び(II)からなり、(I)/(II)の配合重量比が80/20~20/80であるブロック共重合体組成物を延伸してなるフィルムであって、延伸方向における80℃の熱収縮率が15~80%、延伸方向における引張弾性率が7000~30000Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

(I) 少なくとも1個のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体の動的粘弾性の関数tanδのピークが35~70℃の低温域に少なくとも1つ、90~125℃高温域に少なくとも1つ有するブロック共重

合体。

(II) 下記(a)、(b)、(c)、(d)から選ばれた少なくとも1種の重合体。

(a) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10であるブロック共重合体(但し、前記(I)とは異なる。)

(b) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主

$$\text{Log } E_1 = -(2 \times 10^{-4} \times T^2) - (1.5 \times 10^{-2} \times T) + 10 \quad \dots (1)$$

$$\text{Log } E_2 = -(2 \times 10^{-4} \times T^2) + (1.2 \times 10^{-2} \times T) + 9.2 \quad \dots (2)$$

以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明で使用するブロック共重合体(I)は、少なくとも1個、好ましくは2個以上のプラスチック性重合体セグメントAと少なくとも1個のエラストマー性重合体セグメントBを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10、好ましくは70/30~85/15である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が65/35未満の場合には剛性が劣り、90/10を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0008】本発明においてプラスチック性重合体セグメントAは、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体及び/又はビニル芳香族炭化水素重合体から構成され、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が80/20~100/0、好ましくは85/15~100/0である。プラスチック性重合体セグメントAのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が80/20未満では、成形品の剛性、温水融着性が低下する傾向がある。エラストマー性重合体セグメントBは、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体で構成され、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比は50/50以上、80/20未満、好ましくは55/45~75/25である。エラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が50/50未満では剛性が低下し、逆に80/20以上では耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0009】本発明で使用するブロック共重合体の動的粘弾性の関数 $\tan \delta$ のピーク温度は35~70℃の低温域及び90~125℃の高温域の範囲、好ましくは40~65℃の低温域及び95~120℃の高温域の範囲で、各々の温度範囲に少なくとも1つの $\tan \delta$ ピークが必要である。 $\tan \delta$ の低温域のピーク温度が35℃未満では、自然収縮性が悪化し、70℃を超えると耐衝撃性が低下する傾向がある。又、 $\tan \delta$ の高温域のピーク温度が90℃未満では温水融着性が低下し、125

℃を超える自然収縮性が悪化する傾向がある。なお、動的粘弾性の関数 $\tan \delta$ は、DMA983(DUPONT社製)で測定した値であり、ピークを示す温度とは、 $\tan \delta$ の値の温度に対する変化量の第1次微分値が零となる温度を云う。この $\tan \delta$ のピーク温度はプラスチック性重合体セグメントAとエラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体の分子量等によって調整される。

(c) 非ゴム変性スチレン系重合体。

(d) ゴム変性スチレン系重合体。

(2) ブロック共重合体(I)の、動的粘弾性の50~90℃の測定温度[T(℃)]における貯蔵弾性率[E'(Pa)]が、下記式(1)、(2)に示したE1からE2の範囲内である上記1記載の熱収縮性フィルム。

℃を超えると自然収縮性が悪化する傾向がある。なお、動的粘弾性の関数 $\tan \delta$ は、DMA983(DUPONT社製)で測定した値であり、ピークを示す温度とは、 $\tan \delta$ の値の温度に対する変化量の第1次微分値が零となる温度を云う。この $\tan \delta$ のピーク温度はプラスチック性重合体セグメントAとエラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体の分子量等によって調整される。

【0010】又、本発明で使用するブロック共重合体の動的粘弾性の50~90℃の測定温度[T(℃)]における貯蔵弾性率[E'(Pa)]は、前記式(1)、

(2)に示したE1からE2の範囲内であることが好ましい。50~90℃の測定温度[T(℃)]における貯蔵弾性率[E'(Pa)]がE1未満では温水融着性が低下し、E2を超えると自然収縮性が不十分となる場合がある。50~90℃の測定温度[T(℃)]における貯蔵弾性率[E'(Pa)]は、プラスチック性重合体セグメントAとエラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体の分子量等によって調整される。

【0011】プラスチック性重合体セグメントAとエラストマー性重合体セグメントBのビニル芳香族炭化水素は、重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー(漸減)状に分布していてもよい。また、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分が複数個共存してもよい。該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。具体的な方法としては、下記(イ)及び/又は(ロ)等の方法が採用できる。

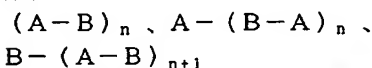
(イ) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する。

(ロ) 極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳

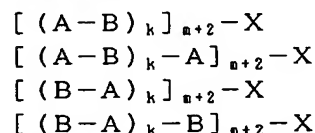
香族炭化水素と共役ジエンを共重合する。

【0012】極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体部分の共役ジエン重合体のミクロ構造は、極性化合物等を所定量添加することによって調整することができる。

【0013】本発明で使用するブロック共重合体は、ポリマー構造が下記一般式で表される線状ブロック共重合体、



(上式において、 n は1以上の整数、一般的には1～5である。) 或いは下記一般式で表されるラジアルブロック共重合体、



(上式において、 X は、例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3ビス(N, N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。 k 及び m は1～5の整数である。)

あるいはこれらのブロック共重合体の任意のポリマー構造の混合物が使用できる。

【0014】これらのブロック共重合体の分子量は、重合に使用する触媒量により任意に調整できるが、成形加工性の点から、メルトフローインデックス(JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg)が0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。本発明で使用するブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得られる。

【0015】前記のビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1, 1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。また、共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジ

エン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0016】炭化水素溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0017】有機リチウム化合物は、分子中に一個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物などである。これらの具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0018】本発明で使用するブロック共重合体を製造する際の重合温度は、一般的に-10℃～150℃、好ましくは40℃～120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内であり、特に好適には0.5～5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

【0019】本発明においては、熱収縮性フィルムの特性を向上させるため、前記のブロック共重合体(I)に、成分(II)として他の重合体を配合する。本発明で使用する成分(II)の重合体は、(a)少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～90/10、好ましくは70/30～85/15であるブロック共重合体(但し、前記成分(I)とは異なる。)、(b)少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が10/90以上、65/35未満、好ましくは15/85～60/40であるブロック共重合体、(c)非ゴム変性スチレン系重合体、(d)ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体である。

【0020】ブロック共重合体(a)及びブロック共重合体(b)において、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族炭化水素の含有量が75重量%を超えるもので、好ましくは80重量%以上の重合体ブロックであり、ビニル芳香族炭化水素単重合体ブロック或いはビニル芳香族炭化水素単重合体ブロックとビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体部分から構成される重合体ブロックをその具体例として挙げる事ができる。又、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンの含有量が25重量%以上、好ましくは50重量%以上の重合体ブロックであり、共役ジエン単重合体ブロック、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロック或いはこれらの組み合わせからなる重合体ブロックをその具体例として挙げる事ができる。又、これらのブロック共重合体のポリマー構造は、前記した成分(I)のブロック共重合体の一般式で表される線状ブロック共重合体、或いはラジアルブロック共重合体、或いはこれらのブロック共重合体の任意の混合物が使用できる(但し、前記一般式のAはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである)。

【0021】ブロック共重合体(a)は剛性改良剤あるいは耐衝撃性改良剤として利用でき、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35~90/10、数平均分子量が30000~300000、好ましくは50000~200000のものが使用できる。ビニル芳香族炭化水素の含有量が90%を超えると耐衝撃性の改良効果が得られない場合があり、65%未満では剛性の改良効果が得られない場合がある。ブロック共重合体(b)は耐衝撃性改良剤として利用でき、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が10/90以上、65/35未満、数平均分子量は20000~200000、好ましくは40000~150000のものが使用できる。ビニル芳香族炭化水素の含有量が65%を超えると耐衝撃性の改良効果が得られない場合があり、10%未満では耐衝撃性は改良されるものの、剛性、温水融着性が低下する場合がある。

【0022】本発明で使用する非ゴム変性スチレン系重合体(c)は、前記のビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーを重合することにより得ることができる。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、無水マレイン酸等が挙げられる。特に好ましい非ゴム変性スチレン系重合体は、ポリスチレン、スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0023】本発明で使用するゴム変性スチレン系重合体(d)は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーとエラストマーとの混合物を重合することにより得られ、重合方法としては懸濁重合、乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等が一般に行われている。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、無水マレイン酸等が挙げられる。又、エラストマーとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ハイステレンゴム等が使用される。これらのエラストマーは、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマー100重量部に対して1~30重量部に溶解或いはラテックス状で塊状、塊状-懸濁、乳化重合等に従われる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては耐衝撃性ゴム変性スチレン系重合体(HIPSともいう)が挙げられる。

【0024】本発明で使用するブロック共重合体組成物においては、成分(I)と成分(II)との配合重量比は80/20~20/80、好ましくは70/30~30/70である。成分(II)の配合量が80重量部を超えると低温収縮性、自然収縮性等が劣り、20重量部未満では耐衝撃性、温水融着性が劣るため好ましくない。

【0025】本発明で使用するブロック共重合体組成物には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマーやゴム変性耐衝撃性ポリスチレン、非ゴム変性ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等であり、これらの重合体を5~95重量%添加することができる。好適な添加剤としては、クマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤等も添加できる。

【0026】尚、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,5-ビス-[5'-tert-ブチルベンゾオキサゾリル(2)]チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物が使用できる。これらは、一般的に0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の範囲で用いられる。

【0027】本発明で使用するブロック共重合体組成物から熱収縮性の1軸又は2軸延伸フィルムを得るには、ブロック共重合体を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に150～250℃、好ましくは170～220℃で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸する。例えば、1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、或いは別々に延伸する。

【0028】本発明においては、延伸温度60～110℃、好ましくは80～100℃で、縦方向及び／又は横方向に延伸倍率1.5～8倍、好ましくは2～6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、110℃を超える場合は収縮特性の良好な物が得難い場合がある。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用としては必ずしも十分とはいえず、又8倍を超えると延伸加工工程における安定生産上支障を生じる場合がある。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて60～105℃、好ましくは80～95℃で短時間、例えば3～60秒間、好ましくは10～40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。

【0029】このようにして得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における熱収縮率が15～80%、好ましくは20～70%でなければならない。延伸方向における熱収縮率が15%未満の場合は収縮特性が悪いので収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要がある、高温で変色や変質を生じるような様な物品の包装が不可能となったり収縮包装処理能力が低下するため好ましくなく、80%を超えるとフィルムの自然収縮率が大きくなるため好ましくない。尚、本発明において80℃の熱収縮率とは、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを80℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。

【0030】更に、本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000～3

0000Kg/cm²、好ましくは10000～25000Kg/cm²、であることが熱収縮包装材として必要である。延伸方向における引張弾性率が7000Kg/cm²未満の場合は収縮包装工程においてヘタリを生じ正常な包装ができず好ましくなく、30000Kg/cm²を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0031】本発明の1軸延伸又は2軸延伸フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために130～300℃、好ましくは150～250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1～60秒加熱して熱収縮させることができる。本発明の熱収縮性フィルムは、従来の塩化ビニル樹脂系のものに比べ衛生上優れたものであり、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

【0032】とりわけ本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば、金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

【0033】尚、本発明の熱収縮性ブロック共重合体フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

【0034】尚、本発明で規定するブロック共重合体を1軸延伸して得た熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における80℃の熱収縮率は15%未満、好ましくは10%

以下である。従って、本発明において熱収縮性ラベル様として1軸延伸するとは、延伸方向における80℃の熱収縮率が15～80%で延伸方向と直交する方向の熱収縮率が15%未満になる様に延伸処理を施すことを云う。尚、本発明においてフィルムの厚さは一般的に10～300 μ m、好ましくは30～100 μ mの範囲に調整される。

【0035】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を挙げるが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

【0036】

【製造例】

(ブロック共重合体の製法) シクロヘキサン溶媒中n-ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として、表1に示したスチレン含有量(重量%)、低温 $\tan\delta$ (℃)、高温 $\tan\delta$ (℃)及び $\text{Log } E'$ を有するA1-B1-A2-A3型ブロック共重合体(得られたブロック共重合体のポリマー番号を①～⑤とする)、A1-B1-A2-A3-A4型ブロック共重合体(得られたブロック共重合体のポリマー番号を⑥とする)、A1-B1-A2型ブロック共重合体(得られたブロック共重合体のポリマー番号を⑦とする)、および(A1-A2-B1)n-X型ブロック共重合体(得られたブロック共重合体のポリマー番号を⑧とする)を製造した。スチレン含有量はスチレンとブタジエンの添加量で、低温 $\tan\delta$ 、高温 $\tan\delta$ 及び $\text{Log } E'$ はA1、A3、A4とB1、A2の量比、B1、A2、A3のスチレンとブタジエンの量比及びブロック共重合体の分子量で調整した。

【0037】A1-B1-A2-A3型ブロック共重合体のうちで、例えばブロック共重合体①は次のように重合した。窒素ガス雰囲気下において、スチレン30重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.06重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で30分間重合した後、更に1, 3-ブタジエン14.5重量部とスチレン32重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で6.0分間重合した。次に1, 3-ブタジエン0.5重量部とスチレン6重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で15分間重合した。次にスチレン17重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、75℃で30分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0038】又、ブロック共重合体②は次のように重合した。窒素ガス雰囲気下において、スチレン29重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.07重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で30分間重合した後、更に1,

3-ブタジエン17重量部とスチレン23重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で50分間重合した。次に1, 3-ブタジエン1重量部とスチレン4重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で15分間重合した。次にスチレン26重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、75℃で30分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0039】A1-B1-A2-A3-A4型ブロック共重合体⑥は次のように重合した。窒素ガス雰囲気下において、スチレン27重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.06重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で30分間重合した後、更に1, 3-ブタジエン12重量部とスチレン27重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で40分間重合した。次に1, 3-ブタジエン1.5重量部とスチレン7.5重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で15分間重合した。次に1, 3-ブタジエン0.5重量部とスチレン6.5重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で15分間重合した。次にスチレン18重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、75℃で30分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0040】A1-B1-A2型ブロック共重合体⑦は次のように重合した。窒素ガス雰囲気下において、スチレン26重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.07重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、40℃で15分間重合した後、更に1, 3-ブタジエン15重量部とスチレン59重量部を含むシクロヘキサン溶液の全量を5分間で添加し、添加後20分間保持して重合を終了した。この時重合温度は添加開始時に55℃、重合終了時は90℃であった。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0041】(A1-A2-B1)n-X型ブロック共重合体⑧は次のように重合した。窒素ガス雰囲気下において、スチレン46重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.13重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.05重量部添加し、75℃で30分間重合した後、1, 3-ブタジエン0.5重量部とスチレン6重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で15分間重合した。次に1, 3-ブタジエン15.5重量部とスチレン32重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で60分間重合した。次に1, 3-ビス(N, N-グリシジルアミノメチ

ル)シクロヘキサンをn-ブチルリチウムに対して0.95倍当量添加して75℃で10分間放置した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加し、安定剤を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0042】表1に示したブロック共重合体の低温 $\tan\delta$ 、高温 $\tan\delta$ 及び $\log E'$ はDMA983(DUPONT社製)を用い、測定は共鳴周波数(Resonant)、昇温速度は2℃/minで-100~140℃の範囲、試料は厚さ約3mm、幅約12.5mmの圧縮成形品を長さ約15mmのアームに取付け、振幅0.2mmで測定した。

【0043】

【実施例1~5、比較例1~3】表2に示した重合体を成分(II)として用い、表3の配合処方に従ってブロック共重合体組成物をそれぞれ製造し、40mmφ押出機を用いて200℃で厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後5倍にテンターで横軸に1軸延伸して厚さ約60 μ mのフィルムを得た。

【0044】得られた熱収縮性フィルムのフィルム性能を表3に示した。本発明の熱収縮性フィルムは引張弾性率で表される剛性、熱収縮性、自然収縮性、パンクチャ

ー衝撃値で表される耐衝撃性、温水融着性に優れていることがわかる。尚、表3に示したフィルム性能は下記の方法で行った。

(1)引張弾性率: JIS K-6732に準拠、単位はKg/cm²。

(2)熱収縮率: 延伸フィルムを80℃のシリコンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。熱収縮率(%)=(L-L1)/L×100、L: 収縮前の長さ、L1: 収縮後の長さ。

(3)自然収縮率: 熱収縮率が40%の延伸フィルムを35℃で5日間放置し、次式により算出した。自然収縮率(%)=(L2-L3)/L2×100、L2: 放置前の長さ、L3: 放置後の長さ。

(4)パンクチャー衝撃値: JIS P-8134に準拠、単位はKg·cm/cm。

(5)温水融着性: 延伸フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、80℃温水中に3本俵積みで5日間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。判定基準は◎は全く融着していない、○は僅かに融着しているがすぐ離れる、×は融着してすぐには離れない。

【0045】

【表1】

ポリマー番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
スチレン含有量(w%)	85	82	92	60	72	86	85	84
低周 $\tan \delta$ (°C)	59	12	55	20	62	45	46	57
高周 $\tan \delta$ (°C)	96	129	127	90	106	112	121	112
50°C	8.81	9.10	9.17	8.63	8.92	8.86	8.99	8.79
60°C	8.42	9.06	9.10	8.54	8.68	8.72	8.80	8.62
Log E' 70°C (Pa)	8.01	9.01	9.02	7.83	8.40	8.51	8.71	8.50
80°C	7.63	8.96	8.90	7.26	8.11	8.24	8.56	8.32
90°C	7.03	8.90	8.73	6.75	7.69	7.82	8.40	7.97

【0046】

【表2】

ポリマー 番号	ポリマー構造	スチレン含有量 (wt%)	MI (G) (g/10分)
B-1	Sb-Bb-Sb	77	6
B-2	(Sb-Bb) _n -Si	76	8
B-3	(Bb-Sb) _n	80	6
B-4	(Bb-Sb) _n	42	10
B-5	ポリスチレン	100	3
B-6	スチレン-n-ブチル アクリレート共重合体	84	3
B-7	HIPS (ポリブタジエン含量 6wt%)	-	2

(注1) Sbはポリスチレンブロック、Bbはポリブタジエンブロック
又はスチレン含有量が50wt%以下のスチレンとブタジエンの
共重合体ブロックを示す。

(注2) ポリスチレンには旭化成工業(株)製スチロン683を使用した。

【0047】

【表3】

		実 施 例										比 較 例					
		1		2		3		4		5		1		2		3	
配合ポリマーの種類 と配合量 (wt %)	①	60	⑤	50	⑥	70	⑦	40	⑧	80	②	50	③	70	④	30	
	B-1	20	B-6	48	B-5	18	B-2	30	B-1	15	B-1	35	B-2	20	B-3	50	
	B-3	18	B-7	2	B-7	2	B-4	10	B-4	5	B-5	15	B-4	8	B-5	20	
	B-6	2	-	-	-	-	B-6	20	-	-	-	-	B-7	2	-	-	
フ ィ ル ム 性 能	引張弾性率	22300		25100		22100		19800		22900		16400		24500		15300	
	熱収縮率	65		65		55		64		60		48		44		18	
	自然収縮率	0.35		0.25		0.26		0.36		0.49		1.65		1.30		3以上	
	パンチ-衝撃値	154		145		148		145		146		153		112		240	
	湿水融着性	○		○		○		○		○		○		○		×	

【0048】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体を使用して得られた熱収縮性フィルムは、剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れることから、フィ

ルムの薄肉化と寸法安定性を同時に達成でき、食品包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 2 9 K 105:02

B 2 9 L 7:00

THIS PAGE BLANK (USPTO)